

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-183661

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

---

(51)Int.Cl. C04B 35/573  
C04B 41/87

---

(21)Application number : 06-324733

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : TERASONO MASAKI  
TATENO SHUICHI  
NISHIMOTO AKIHIKO

---

(54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a silicon carbide sintered compact capable of suppressing the generation of crack caused by the volume expansion at the time of solidifying silicon after silification, improved in yield in mass-production and having high reliability.

CONSTITUTION: In this producing method of the silicon carbide sintered compact produced by impregnating a molding composed of silicon carbide or silicon carbide and carbon with silicon in a non-oxidizing atmosphere at a temp. equal to or above m.p. of silicon, a process for executing cooling at  $\leq 12^{\circ}\text{C/hr}$  cooling rate at least in a range of  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  of the m.p. of silicon in a cooling process after the impregnating process of silicon is provided.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3270798

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183661

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/573 41/87	S		C 0 4 B 35/ 56	1 0 1 U 1 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-324733

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 寺園 正喜

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 立野 周一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西本 昭彦

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 炭化珪素質焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 反応焼結法による炭化珪素質焼結体の製造方法であって、炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体を非酸化性雰囲気中、珪素の融点以上の温度で珪素を含浸させてなる炭化珪素質焼結体の製造方法において、前記珪素の含浸工程後の降温過程で少なくとも珪素の融点の±10℃の温度範囲を12℃/hr以下の降温速度で徐冷する工程を具備することを特徴とする。

【効果】 珪化後の珪素の固化時の体積膨張によるクラックの発生を抑制することができ、量産時の歩留りを向上するとともに、信頼性の高い炭化珪素質焼結体を作製することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体を非酸化性雰囲気中、珪素の融点以上の温度で珪素を含浸させてなる炭化珪素質焼結体の製造方法において、前記珪素の含浸工程後の降温過程で少なくとも珪素の融点の $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を $12^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の降温速度で徐冷する工程を具備することを特徴とする炭化珪素質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造用治具などに適した炭化珪素質焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】炭化珪素焼結体は、その優れた耐熱性、高温強度から例えば、焼成用棚板、熱機関用部品の他、その他半導体素子などを製造する際に使用するプロセスチューブ、ライナーチューブ、ウエハポートなどの治具用の材料として注目され、その実用化が進められている。

【0003】一般に、このような炭化珪素質焼結体は、炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体に珪素を含浸させ、炭素を珪化させるとともに空孔を珪素で充填することにより高密度化されている。この炭化珪素質焼結体の反応焼結による製造方法は、例えば、特開平 5-270917 号等に記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする問題点】ところが、上記炭化珪素質焼結体の製造方法によれば、高級密質な炭化珪素質焼結体を得られるものの、珪化後の焼成物中にクラックが生じる場合があった。

【0005】このクラックの発生の原因について検討したところ、珪素が他の金属と異なり、それ自体が固化する時に体積が膨張する特性を有することから、珪化処理後に冷却する過程で珪素の体積膨張によりクラックが発生することがわかった。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、上述したようなクラックの発生を抑制するための検討を重ねた結果、珪化後の冷却過程で珪素の融点を通過する時を徐冷することにより、クラックの発生を顕著に抑制できることを見だし、本発明に至った。

【0007】即ち、本発明の炭化珪素質焼結体の製造方法は、炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体を非酸化性雰囲気中、珪素の融点以上の温度で珪素を含浸させてなる炭化珪素質焼結体の製造方法において、前記珪素の含浸工程後の降温過程で少なくとも珪素の融点の $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を $12^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で徐冷する工程を具備することを特徴とするものである。

【0008】以下、本発明を詳述する。本発明の高純度炭化珪素焼結体を製造するために、炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体を作製する。このような成

形体は、まず原料粉末として炭化珪素粉末を準備する。炭化珪素粉末としては $\alpha$ 型、 $\beta$ 型のいずれかまたはこれらを混合して使用することもできる。炭化珪素粉末の平均粒径としてはサブミクロンから数十 $\mu\text{m}$ までのいずれでもよいが、焼結体の機械的特性を考慮すると $10\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。

【0009】次に、上記粉末を公知の成形方法、たとえば、プレス成形、押出成形、鋳込み成形、冷間静水圧成形等により所望の形状に成形する。尚、場合によってはこの成形体を $1300\sim 2100^{\circ}\text{C}$ で仮焼して成形体強度を高めることもできる。

【0010】その後、熱分解したときに残炭するような樹脂、たとえば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等を溶媒に溶解させ、成形体あるいは仮焼体の細孔中に導入する。樹脂は溶媒に溶解させているため細孔中に均一に導入される。そして、樹脂を導入した成形体又は仮焼体を $800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ で熱分解し炭素を生成させる。この時炭素は炭化珪素成形体中で均一に存在するため、反応焼結後の炭化珪素質焼結体の機械的強度を向上させることができる。

【0011】尚、上記のような炭素の導入方法のほかに出発原料の炭化珪素粉末に所定量の炭素粉末を混合した後で成形することもできる。

【0012】次に、上記の成形体あるいは仮焼体は、珪素の融点以上、具体的には $1414^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で溶解した金属珪素と接触させることにより、試料の細孔中に珪素を導入する。この温度より低いと金属珪素が溶解せず、珪素と炭素の反応に時間がかかる。そして、導入された金属珪素は、仮焼体中の炭素と反応し、炭化珪素を生成する。この反応により体積膨張を起こし、緻密化が促進される。しかも炭化珪素による完全な緻密体を得られない場合であっても金属珪素が残りの細孔を埋めるために見かけ上完全な緻密体を得ることができる。

【0013】本発明によれば、上記の珪化処理後の冷却過程において、珪素の融点、即ち、 $1414^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度領域を $12^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下、特に $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の降温速度で徐冷することが重要である。この徐冷温度領域は、上記の温度領域を含んでいればよく、この温度範囲以外の温度領域では $12^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ を超える降温速度で冷却してもよい。因みに、放冷時の降温速度はおよそ $600\sim 1200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ である。

【0014】本発明において、降温速度を上記の範囲に設定したのは、 $12^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ より速いと珪素が固化する際の体積膨張が急激に生じる結果、珪化物にクラックが生じるためである。

## 【0015】

【作用】炭化珪素、または炭化珪素と炭素からなる成形体に珪素を含浸させて珪化処理した後の冷却過程において、珪素の固化に際して体積膨張が生じる。この膨張によって成形物に対してクラックが発生する場合がある。

【0016】本発明によれば、珪化处理後の冷却過程において、珪素の融点の±10℃の温度領域を12℃/hrの降温速度で徐冷すると、熔融珪素が珪素の融点付近で固化する際の膨張が徐々に進行する。その結果、ゆるやかな体積膨張を他の部分が吸収するために最終物においてもクラックの発生を抑制することができる。

【0017】これにより、量産時においても不良品の少ない高い歩留りで信頼性の高い炭化珪素質焼結体を製造することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとに説明する。

実施例1

平均粒径1.5μmの炭化珪素粉末に炭素粉末を5重量%の割合で混合し、これをプレス成形により60×70×7mmの形状に成形した。この成形体を1600℃で仮焼した後、珪素粉末をペースト化したものを成形体表面に塗布した。

【0019】これを1torrの減圧下、1500℃で1時間珪化处理を行った後、これを表1の温度領域を表1に記載の降温速度で冷却した。なお、この範囲外の温度領域は放冷(600℃/hr以上)で冷却した。

【0020】

【表1】

試料 No.	降温制御 領域(℃)	Si融点との 関係(℃)	降温速度 (℃/hr)	クラック の発生率
1	1500~1300	+86~-114	3	0/20
2	"	+86~-114	6	0/20
3	"	+86~-114	8	0/20
4	"	+86~-114	9	0/20
5	"	+86~-114	12	1/20
*6	"	+86~-114	18	5/20
7	1494~1334	±80	6	0/20
8	1454~1374	±40	6	0/20
9	1434~1394	±20	6	0/20
10	1424~1404	±10	6	0/20
*11	1419~1409	±5	6	3/20

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0021】表1の試料No.1~6の結果によれば、降温速度が12℃/hrを超える試料No.6では、クラックの発生率が非常に高いものであったが、降温速度を12℃/hr以下に制御することによりクラックの発生を顕著に抑制することができ、降温速度が10℃/hr以下ではクラックの発生を完全に抑制することができた。また、試料No.7~11の結果から、制御温度領域が珪素の融点の±10℃より狭い試料No.11は、クラックの発生が認められた。しかし、珪素の融点の±10℃を

含む温度範囲を徐冷することによりクラックの発生を防止することができた。

【0022】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、珪化後の珪素の固化時の体積膨張によるクラックの発生を抑制することができ、量産時の歩留りを向上するとともに、信頼性の高い炭化珪素質焼結体を作製することができる。